



TITLE:

鍾乳洞の気象と鍾乳石の成長

AUTHOR(S):

大沢, 信二

CITATION:

大沢, 信二. 鍾乳洞の気象と鍾乳石の成長. 大分地質学会誌 2009, 15: 1-10

ISSUE DATE:

2009-12

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/243167>

RIGHT:

発行元の許可を得て掲載しています。

特別講演

鍾乳洞の気象と鍾乳石の成長

大沢 信二

京都大学大学院理学研究科附属地球熱学研究施設

大分県別府市野口原 3088 (〒874-0903)

Email ohsawa@bep.vgs.kyoto-u.ac.jp

Air Circulation in Limestone Cave in Response to Speleothem Growth

Shinji Ohsawa

Beppu Geothermal Research Laboratory, IGS,

Graduate School of Science, Kyoto University

はじめに

鍾乳洞や鍾乳石は地質学、地形学、水文学などの対象として古くから研究されてきたが（例えば、藤井・西田, 1999）、最近では海底堆積物、氷床、樹木などと同様に鍾乳石を古い時代の気象（気温や降水量）の記録媒体とみなした、いわゆる鍾乳石を用いる古気候変動解明の研究が進められるようになり、ブームとなっている。図 1 は、エルゼビア (Elsevier) 出版の論文検索サービスであるサイエンスダイレクト (ScienceDirect) を使い、論文タイトル、アブストラクト、キーワードのどこかに鍾乳石 (Speleothem) と気候 (climate) を含む 2008 年ま

での公表論文を検索し、その数の年々推移をグラフ化したものであるが、当該分野の研究が今いかに活発に行われているかをうかがい知ることができる。私たちが後発ながら、ある研究プロジェクト*に参加するのを契機に、2005 年末から主として鍾乳石の形成に関与する水に主眼をおいた同位体水文学的・地球化学的研究を行っており、これまでにトリチウム-ヘリウム年代測定法による水の滞留時間の推定 (Yamada et al., 2008)、少量の試料水を用いる炭酸水素イオン (HCO_3^-) の分析法の開発 (三島ほか, 2009) を行ってきた。本論文で紹介する内容は私たちが実際に取り組んだ鍾乳石の形成に関わる鍾乳洞内の気象に関する研究のもので、その成果の骨子は

* 京都大学理学研究科地球惑星科学専攻で立ち上げられた、インドネシアの鍾乳石を用いたアジア赤道域の古気候変動解明に関する分野横断型研究プロジェクト。プロジェクトのねらいは、エルニーニョ南方振動 (El Niño-Southern Oscillation, ENSO) にともなう降水量変化が最も現れやすい地域のひとつであるインドネシアから鍾乳石を採取してきて、その内部に記録されている酸素や炭素の安定同位体組成の変化から過去の降水量の変動を復元するというものである (<http://www.kueps.kyoto-u.ac.jp/~web-tecto/Stalagmite.html>)。

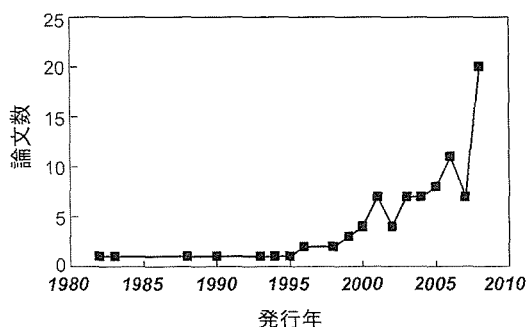


図 1. 鍾乳石を用いた古気候変動解明に関する論文
年々推移(2008 年まで)

「鍾乳石の成長には、鍾乳洞の外と内の気温差に駆動される洞内空気の流れの変化にともなう洞内 CO_2 濃度の変動が深く関わっている」ということであり、大分県南部にある稲積鍾乳洞における現地観測の結果から結論づけられたものである。

本論文は平成 20 年度大分地質学会の講演会(2009 年 1 月 11 日大分大学)において行った特別講演(演題は論文タイトルと同じ)を論文化したものであり、内容はそれとほとんど変わらない。構成もしかりであり、鍾乳石の生成過程、鍾乳洞内の気象、洞内気象と鍾乳石の生成の関係の順となっており、最初の

章の鍾乳石の生成過程では一部に私たちのデータを交え、教科書的な説明を行っている。それに続く鍾乳洞内の気象については気温のことを除き一般にあまり知られていないものと思われるので、私たちが独自に入手したデータを中心にすえてやや詳しく物語的に解説をしている。最後の章の洞内気象と鍾乳石の生成の関係は本論文の主題となる部分であり、文字通り、鍾乳石の生成過程に洞内の気象がどのように形で関与しているかについて考察し、判った関係が鍾乳石を用いる古気候変動解明の研究にどのような形で役立つかについて論じている。

鍾乳石の生成過程

鍾乳石は主として方解石(CaCO_3)からなり、鍾乳洞の天井から滴り落ちる水から生成し、長い年月をかけて成長する。滴り落ちる水は滴下水(Drip water)と呼ばれ(図 2)、カルシウムイオン(Ca^{2+})と炭酸水素イオン(HCO_3^-)に富み、方解石(CaCO_3)に対して過飽和である(表 1)。滴下水から鍾乳石が生成する仕組みの説明は後にし、まず滴下水がなぜ Ca^{2+} と HCO_3^- に富むようになるかについて説明する。

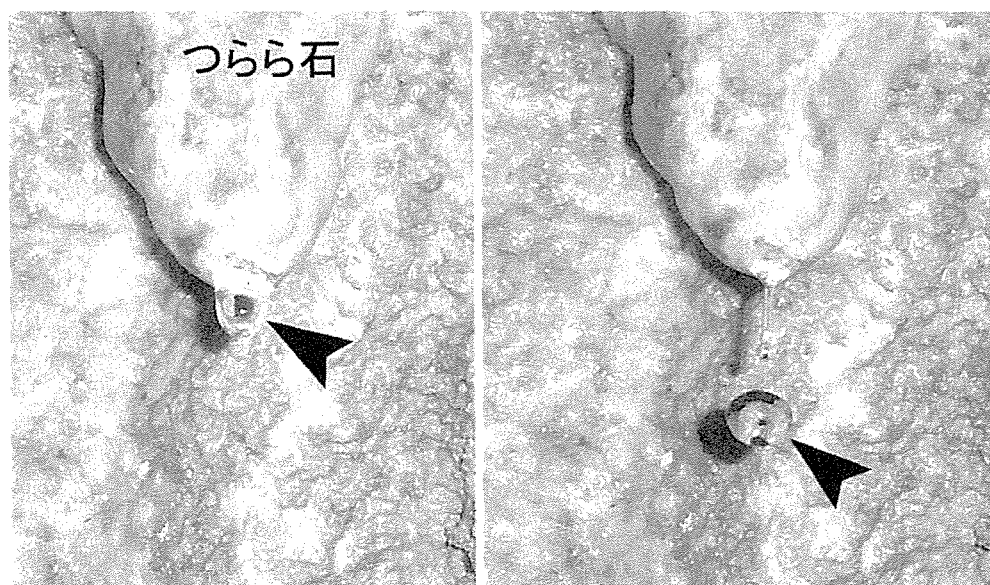


図 2. 滴下水の滴下の様子(稲積鍾乳洞)

表 1. 滴下水と洞内河川(稲積鍾乳洞)および雨水(大分県豊後大野市三重町)の化学分析データと平衡二酸化炭素分圧, 方解石飽和指数の計算結果

	滴下水	洞内河川	雨水
水温(°C)	16.8	16.4	
pH	7.9	7.5	4.4
Ca ²⁺ (mg/L)	54.8	68.1	0.7
Mg ²⁺ (mg/L)	0.8	1.7	0.04
Na ⁺ (mg/L)	1.4	2.3	0.4
K ⁺ (mg/L)	0.1	0.6	0.1
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	171	216	
Cl ⁻ (mg/L)	2.1	2.3	0.4
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	3.0	3.6	2.1
NO ₃ ⁻ (mg/L)	0.1	1.1	2.7
HCO ₃ ⁻ (mM)	2.80	3.54	
Ca ²⁺ (mM)	1.37	1.69	
HCO ₃ ⁻ /Ca ²⁺ (モル比)	2.04	2.09	
平衡CO ₂ 分圧(pCO ₂ : 気圧)	0.0018	0.0056	
方解石飽和指数 ★	0.39	0.17	

★ 正の値のとき過飽和, 負の値のとき未飽和, 0のとき飽和



図 3. 鍾乳洞およびその上部地質の模式断面図

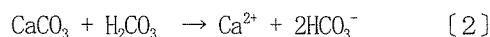
土壌層の厚さは誇張して表現しており, 通常は下位の石灰岩層に比べ極めて薄い。

滴下水に豊富に含まれる Ca²⁺と HCO₃⁻は, 鍾乳洞およびその上部地質の模式断面図(図 3)に示すように, 地下に浸透する雨水が鍾乳洞の上位にある土壌層と石灰岩の岩盤を順次流下する過程で獲得される。最初に通過する土壌層には土壌生物の呼吸で生成した CO₂ が豊富に存在するため, 浸透雨水はその CO₂ を吸収して“炭酸水”となる(式〔1〕)。



炭酸水と化した浸透水がさらに流下して石灰岩岩盤に浸入すると, 石灰岩を構成する主要物質である CaCO₃ の炭酸による溶解が起こり(式〔2〕), Ca²⁺と HCO₃⁻に富む水に変わる。これが鍾乳洞の天井から流出して上述の滴下水となる。滴下水の流出速度は数 mL/分程度である。1 年間に流出する水量を計算して当該地域の年降水量と比較すると, 雨水の全量が地下に浸透したとしてもその収水面積は広くて数 m 四

方であり, 浸透雨水はほとんど鉛直に流下して滴下水になっていると考えられる。



式〔2〕に示した反応が起こって Ca²⁺と HCO₃⁻が生じていることは, 表 1 に表されているように, 滴下水の HCO₃⁻/Ca²⁺比(モル比)がおおよそ 2 であることから分かる。また, 石灰岩の溶解に関わる炭酸水の生成に土壌 CO₂ が関与していることは, 滴下水の HCO₃⁻の炭素安定同位体組成(δ¹³C)が石灰岩と土壌 CO₂ のその中間的な値を示すことから知ることができる(図 4)。土壌 CO₂ を溶かし込んだ水と石灰岩の反応によって生じるのは滴下水だけでなく洞窟内を流れる洞内河川についても同様に言え(図 4), 「石灰岩の侵食には大気 CO₂ を溶かし込んだ雨が作用している」という説明は改める必要があることを示している。

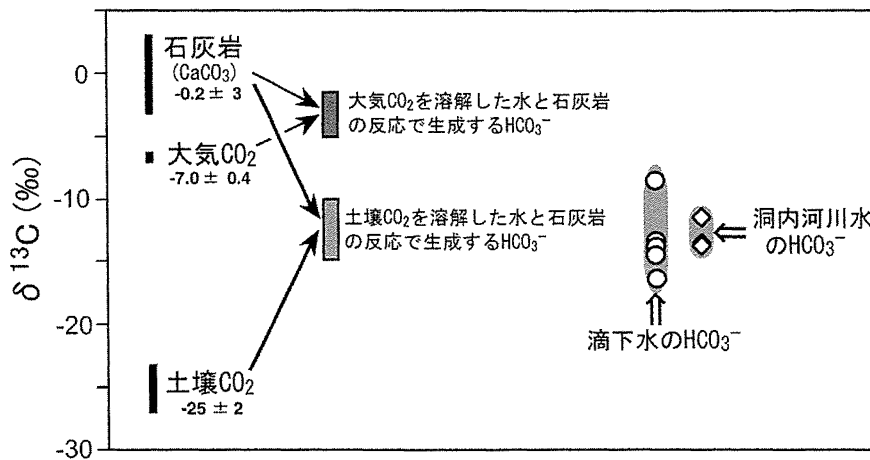
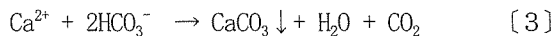


図4. 滴下水および洞内河川水の HCO_3^- 、起源炭素物質（石灰岩、大気 CO_2 、土壌 CO_2 ）の炭素安定同位体組成
起源炭素物質のデータは水谷(1995)より引用

さて、滴下水から鍾乳石が生成する仕組みであるが、鍾乳石は滴下水に豊富に含まれる Ca^{2+} と HCO_3^- が化学結合・析出することで形成され、その反応は式〔3〕で表される。



この化学反応は反応〔2〕の逆反応であり、反応〔2〕と〔3〕は互いに可逆の関係にあり、化学平衡が成り立つ。鍾乳洞内で反応〔3〕が進む条件はいくつか考えられ、滴下水の方解石 (CaCO_3) に対する過飽和度が高いこと (Ca^{2+} や HCO_3^- の濃度が高いことはその要件のひとつ)、滴下水の水温が高いこと (方解石の溶解度は温度が高いほど低くなるため)、反応系から水蒸気 (H_2O) や二酸化炭素 (CO_2) が排除されることがあるが、鍾乳洞内で最も支配的な条件は CO_2 の排除、すなわち滴下水からの CO_2 の脱ガスであるとされている。従って、その脱ガスの度合いが大きいほど反応はよく進み、炭酸カルシウム (CaCO_3) の析出、すなわち鍾乳石はよく生成することになる。ちなみに、鍾乳洞内の湿度はほぼ 100% のため、滴下水の蒸発による反応の進行は期待できない。脱ガスの度合いを決めるのは、滴下水が示す平衡二酸化炭素分圧 ($p\text{CO}_2$) と洞内 CO_2 の分圧 ($p\text{CO}_2 = \text{CO}_2$ 濃度 \times

大気圧) の差であり、前者より後者が小さければ小さいほど CO_2 の脱ガスは効果的に起こる。

鍾乳洞内の気象

ここではまず、私たちが鍾乳石の生成に洞内気象が関与していることに気づいた経緯について紹介したい。表2は、稲積鍾乳洞における洞の外の空気 (洞外大気)、土壌層粒子間隙の空気 (土壌空気)、洞内空気および滴下水の二酸化炭素分圧 ($p\text{CO}_2$) の実測値 (2006 年 7 月 11 日に実施) をまとめたものである。前3者は北川式 CO_2 ガス検知管を使って計測される濃度に大気圧を乗じて求め、滴下水のそれは

表2. 洞外大気、土壌空気、洞内空気、滴下水の二酸化炭素分圧 (稲積鍾乳洞)

測定日: 2006/7/11	CO_2 分圧 ($p\text{CO}_2$; 気圧)
洞外大気	0.0004 *
土壌空気	0.008 *
滴下水	0.0027 ‡
洞内空気	0.002 ~ 0.003 *

★ CO_2 検知管により濃度を測定し、それに大気圧を乗じて分圧を求めた。

‡ 平衡 CO_2 分圧

HCO_3^- 濃度と水温, pH から化学平衡計算によって求めた。土壌空気の pCO_2 値 (0.008 気圧) は洞外大気のそれ (0.0004 気圧) より 20 倍ほど高く、前章で述べたように、土壌生物の呼吸で生成した CO_2 が含まれるためである。また、洞内空気の pCO_2 値 (0.002~0.003 気圧) は土壌空気のそれより低く (1/3~1/4)、洞外大気のそれよりは高い (5~8 倍)。前者の関係は滴下水の水質形成の最終ステージで起こる石灰岩と土壌浸透水の反応の結果であり (式 [2])、後者の関係は土壌 CO_2 が洞内に引き込まれているためであると考えられる (Spötl et al., 2004)。以上のよう、観測結果からは様々なことが読み取れるが、その中で最も重要なことは滴下水の pCO_2 値 (0.0027 気圧) が洞内空気のそれとほとんど同じであったということであり、そこに問題が生まれ、新たな研究の発端となった。つまり、鍾乳石が生成するための条件は洞内空気の pCO_2 が滴下水のそれより小さいことであるのを前章で述べたが、稲積鍾乳洞が鍾乳石を現在でも生成させている洞窟であるにもかかわらず、理屈的には鍾乳石は生成しないという観測結果が得られてしまったということである。

その矛盾を解決に導くきっかけ与えたのが前田

(1980) である。その論文には、鍾乳洞内には冬場は洞内へ向かい、夏場は洞外へ向かう“季節風”が吹くこと、それは鍾乳洞の外と内の気温差に駆動される洞内空気の流れが原因で生じることが物理的に説明されている。すなわち、洞外大気の温度が洞内気温 (年間を通じてほぼ一定) より高い夏場には相対的に密度の高い洞内空気が洞外へ流れ出すが、洞外大気の温度が洞内気温より低い冬場には相対的に密度の高い外気が洞内に流れ込んで洞窟の天井付近を通して洞内空気を追い出すというからくりである。そこで、私たちは、洞外大気が洞内へ流れ込む冬場には、洞内空気の pCO_2 値の低い洞外大気と置き換わって洞内空気の pCO_2 が滴下水のそれより小さくなるのではと考え、夏場と冬場に洞内の複数地点において気温、風向き、洞内空気の pCO_2 の測定を行った。

観測点は図5に示した 19 地点と洞外 1 地点に設け、気温と洞内空気の pCO_2 測定、線香の煙を使った風向観測を行った。実施日は 2006 年 11 月 25 日 (冬場) と 2007 年 7 月 23 日 (夏場) である。測定・観測の結果を図6 (気温)、図7 (pCO_2)、図8 (風向) に示す。なお、風向には系統的な変化が見られなか

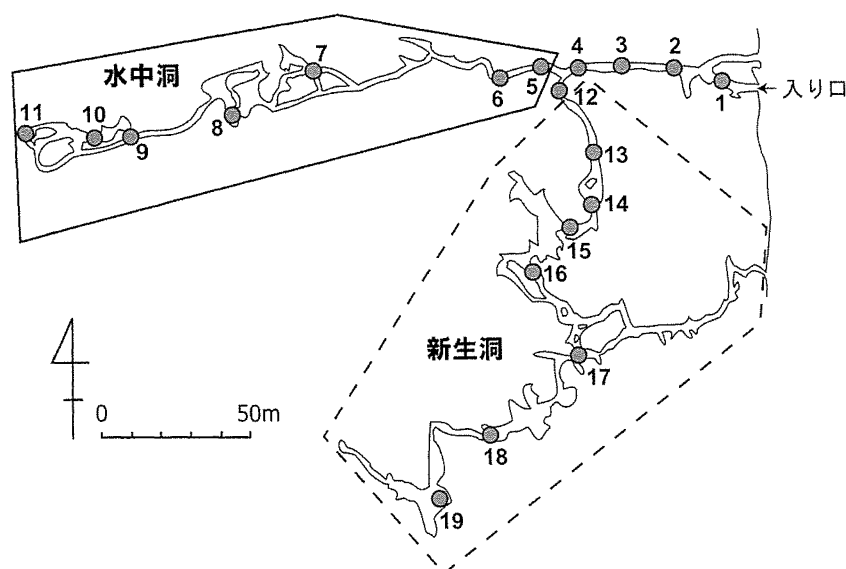


図5. 設定した洞内気象観測点(稲積鍾乳洞)

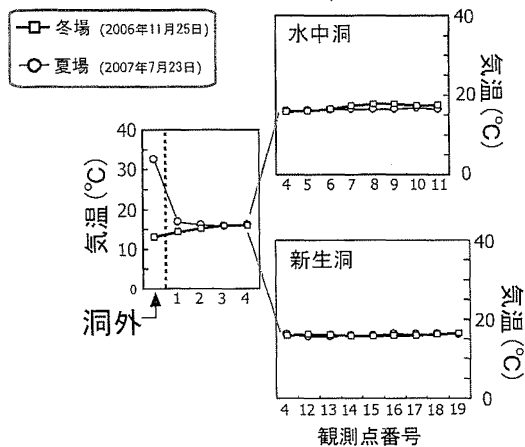


図6. 洞内気温観測の結果(稲積鍾乳洞)

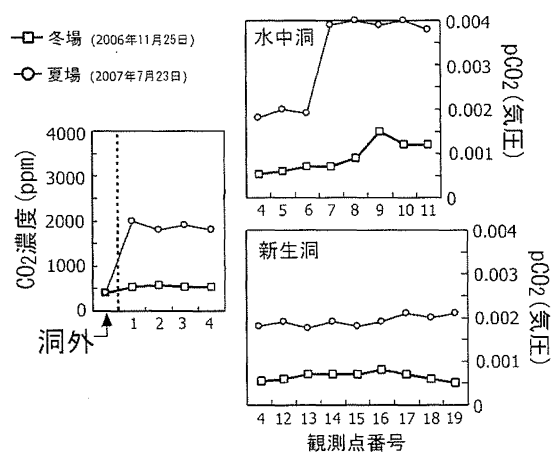


図7. 洞内空気中の二酸化炭素分圧 (pCO₂) の観測結果
(稲積鍾乳洞)

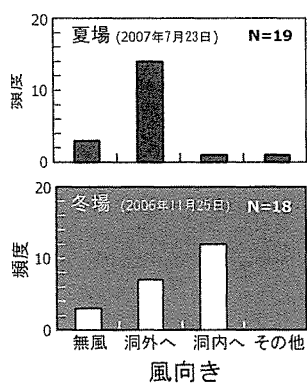


図8. 洞内の風向き(中位～下位部)の観測結果
(稲積鍾乳洞)

ったので(洞窟の複雑な形状が原因と思われる)、洞内へ向かう風、洞外へ向かう風、無風、その他の4種別に分類して頻度分布として示した。図6に示されるように、洞内気温は、入り口付近を除き、どの地点でも冬場も夏場もほぼ同じ値(16℃)であり、鍾乳洞の気温は年間を通して一定しているという通説を実感するとともに、夏場には洞外気温は洞内気温より高く、冬場はその関係が逆転するというデータを得た。問題となる洞内空気中のpCO₂は?と言うと、予期した通り、その値は夏場に高く、冬場は低いという明瞭な違いが見られた(図6)。それに合わせて、

夏場は洞外へ向かう風が卓越しているのに対し、冬場は洞内へ向かう風が卓越しているというデータが得られ(図7)、「鍾乳洞の外と内の気温差に駆動される洞内空気の流れの季節変化によって洞内pCO₂(洞内空気中のCO₂濃度)に変動が起きている」という知見を得ることができた。この考えはすでに Spötl et al. (2004) に示されていることではあるが、それに至るための根拠となる風向の観測データがなく、推定の域を出ていないと見ることもでき、私たちの洞内気象観測によって初めて認知されたものと思っている。なお、鍾乳洞内の気象の季節変化は周期的であることが、その後継続して行っている毎月の観測によって確かめられている(三島、未公表データ)。

以上をまとめ、概念図として表したのが図9である。夏場は外気温>洞内気温であるため、洞内の空気密度が相対的に高く、洞内が高気圧となるため洞の外に向かって洞内の空気が移動する。そして、洞外へ流出する洞内空気を補うために高いpCO₂を持つ土壌空気が洞内へ引き込まれ、洞内のpCO₂は高くなる。一方、冬場は外気温<洞内気温のため、洞外の空気密度の方が相対的に高く、逆に洞外が高気圧となるため洞の中に向かって大気が入り込む。そして、

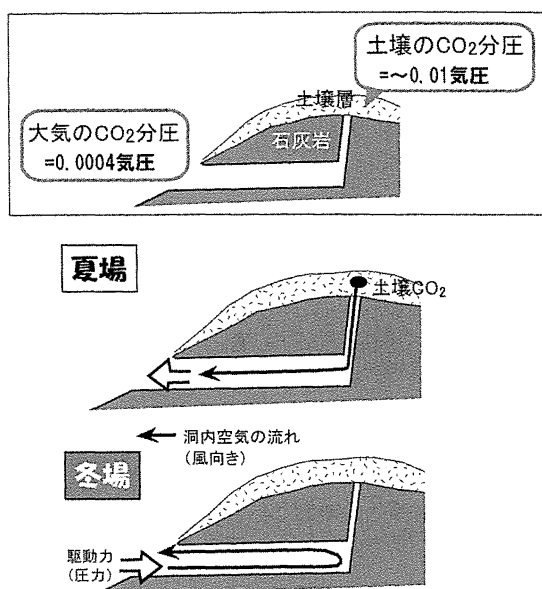


図9. 夏場と冬場の洞内空気の流れ等の模式図

洞内空気は流入する低 $p\text{CO}_2$ の洞外大気によって排気・置換されるため、洞内の $p\text{CO}_2$ は低くなる。このように、鍾乳洞内の空気の流れには季節変化があり、それにとまなう洞内 $p\text{CO}_2$ (CO_2 濃度) の変動が起きているわけである。鍾乳洞内は決して静穏な世界ではなく、大気ほど激しくはないがダイナミックな空気の移流とそれにとまなう物質移動が営まれているのである。

洞内気象と鍾乳石の生成の関係

鍾乳石の生成過程の説明の章で、鍾乳石の生成は滴水水からの CO_2 の脱ガスが起こることによって進行し、滴水水の $p\text{CO}_2$ (平衡二酸化炭素分圧) より洞内空気の $p\text{CO}_2$ (二酸化炭素分圧) が小さいほど CO_2 の脱ガスが効果的に起こることを述べた。また、鍾乳洞内の気象の解説の章で、夏場より冬場に洞内空気の $p\text{CO}_2$ が低くなることを示した。これらを合わせ考えると、「鍾乳石は夏場より冬場によく成長する」ということを容易に想像することができる。本章で

は、そのことを洞内空気の $p\text{CO}_2$ 値と滴水水のそれの比較から検証してみる。

検証に用いる滴水水は洞内気象観測点 10 番付近にある鍾乳石を生成させ始めているものを用い、 HCO_3^- 濃度と水温、pH から化学平衡計算によって $p\text{CO}_2$ 値を求めた。調査日は洞内気象観測を行った 2006 年 11 月 25 日 (冬場) と 2007 年 7 月 23 日 (夏場) である。その結果を、洞内空気の $p\text{CO}_2$ とともに表 3 に示す。夏場は滴水水の $p\text{CO}_2$ 値 (0.0022 気圧) は洞内空気の $p\text{CO}_2$ 値 (0.0040 気圧) より低く、2006 年の夏に行った調査結果が示すのと同様に鍾乳石は生成しえないことを指示するが、冬場には滴水水の $p\text{CO}_2$ 値 (0.0027 気圧) は洞内空気の $p\text{CO}_2$ 値 (0.0012 気圧) より高く、鍾乳石は生成するという結果が得られ、予想通りであることが示された。夏場と冬場の洞内空気の $p\text{CO}_2$ 値の差 (0.0028 気圧) と滴水水のそれ (0.0005 気圧) を見比べると、前者が 5 倍ほど大きく、滴水水の $p\text{CO}_2$ 値の変動量に比べ洞内空気のそれが多いことが、冬場に鍾乳石が生成しやすい状態にあることと直接関係しているということ、すなわち、滴水水の $p\text{CO}_2$ 自体の変動も鍾乳石の形成に関わりうるものであるが、その変動を上回る洞内空気の $p\text{CO}_2$ の変化が主として鍾乳石の生成・成長をコントロールしているということが判った。

表 3. 滴水水と洞内空気の夏場と冬場の二酸化炭素分圧の比較 (稲積鍾乳洞)

【水中洞10番観測点】	冬場 2006/11/25	夏場 2007/7/23	冬と夏の差 [絶対値]
滴水水の CO_2 分圧 ($p\text{CO}_2$: 気圧)	0.0027	0.0022	0.0005
洞内空気の CO_2 分圧 ($p\text{CO}_2$: 気圧)	0.0012	0.0040	0.0028
滴水水と洞内空気の CO_2 分圧の差 ($p\text{CO}_2$: 気圧)	0.0015	-0.0018	0.0033

さて、以上紹介してきた私たちの研究の成果は、鍾乳石の成長に季節変動がありそうだということを示したことであるが、鍾乳石の成長には年々変動も

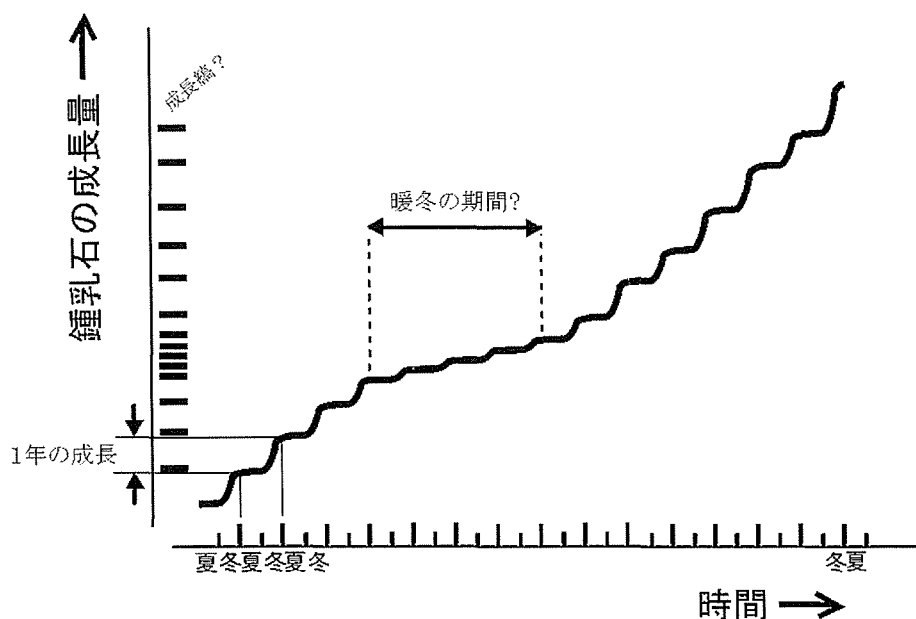


図 10. 鍾乳石の成長量の経時変化(予想)に関する概念図

見られることが数多くの研究論文上に表されている（例えば、Vaks et al., 2003; Cruz et al., 2006）。そこで、最後に、私たちの得た知見が鍾乳石成長の年々変動に対してどのような示唆を与えるかについて手短かに論じてみることにする。

鍾乳石成長の年々変動に直接関係するところで私たちの観測研究の成果が示唆している点は、鍾乳石は夏場にはほとんど成長する見込みがないということである。つまり、鍾乳石成長の年々変動は、正確に言うと、冬場ごとの成長レートの変化を表していると言える。そうであるならば、その変化が何に規定されているかということが興味深くなってくるが、直感的には冬場の洞外気温の低下の度合いではないかと思える。すなわち、外気温の低下が大きいほど洞内への外気の流入がより活発に行われ、洞内空気の排気と大気による置換が強く起こり、洞内空気の pCO_2 値は低くなると考えられるが、逆に外気温の低下が小さくないと洞内への外気の流入とそれによる洞内空気の排気・大気による置換は活発に行われず、洞内空気の pCO_2 値はさほど低くならならず、結果と

して鍾乳石の成長は鈍るのではないだろうか。これが妥当であれば、鍾乳石の成長量の少ない期間は暖冬の年の期間に対応し（図 10）、鍾乳石の年成長レートは冬場の気温のプロキシ（代替指標）である可能性がでてくる。この可能性の是非を検証するためには、洞内外の気温差と外気流入速度の関係に関する気象観測や数値シミュレーション、鍾乳石の成長レートの解析結果と冬場の気温記録の照合などの新たな取り組みが必要であろう。

おわりに

本論文で、「鍾乳石の成長には鍾乳洞の外と内の気温差に駆動される洞内空気の流れの変化にともなう洞内 CO_2 濃度の変動が深く関わっている」という大分県南部の稻積鍾乳洞における観測にもとづいた知見を紹介し、鍾乳石は洞外気温が洞内気温を下回り、 CO_2 濃度の低い洞外大気が洞内に流入して洞内空気の CO_2 濃度を下げる冬場によく成長するという考えを紹介した。すでに著した様に、同様な考えはオー

ストリアの鍾乳洞の地球化学的な観測研究からも提示されており (Spötl et al., 2004), 鍾乳洞の気象が鍾乳石の成長に密接に関係しているということがローカルな現象ではないことを示唆していると考えられる。しかし, 洞内空気の CO_2 濃度が低下し, 洞内空気の pCO_2 値が滴下水のそれを下回る時に鍾乳石がよく成長するということは未だ直接確認されていないことであり, 鍾乳石の年成長レートは厚さにして数十〜数百 μm であるとされているためデータを取ることは容易ではないが, それを確かめることは必要不可欠であると考えられる。また, 洞窟の形状は洞内気象を規定する重要な因子であると思われるため, そのような観点からの研究も必要となってくるであろう。さらに, 外気温の季節変化が大きい熱帯域の鍾乳洞の洞内気象はどうなっているのであろうか? そのあたりの調査研究も重要であると考えられる。

私が鍾乳洞で水の研究をスタートさせる準備をしている頃, やるべきことはほとんどやりつくされていて新規開拓の余地はほとんどないのではないかと実は思った。しかし, それは間違いであった。どの研究分野でもそうであるが, 見方を変えたり, 新たな手法を持ち込むことで十分新規開拓はできるものであるということを改めて実感している。また, 鍾乳洞は身近な存在であり, だれもが新規研究開拓のチャンスをもっているということも閉所恐怖症ぎみの私が鍾乳洞に足を運ぶ原動力のひとつになっている。鍾乳洞は複雑系の代表格であり, 複合領域研究の対象である。地球科学の中では超ローカルな研究対象ではあるが, その中で繰り広げられる様々な現象の根幹にある化学プロセスや物理メカニズムを明らかにするというスタンスで今後も鍾乳洞・鍾乳石の研究に取り組んで行きたいと考えている。

謝辞

大分地質学会の講演会における特別講演, そして

本論文執筆の機会を与えて下さった大分地質学会の野田雅之会長, 堀五郎副会長に深謝いたします。特に, 早稲田大学の同窓である会員の堀田秀俊さんには様々な形でお世話になりました。また, 私が鍾乳洞・鍾乳石の研究を手がけることになるきっかけを与えられた京都大学の余田成男教授, 田上高広教授, 竹村恵二教授, 鍾乳洞の現地調査で協力していただいている岡山理科大学の北岡豪一教授, 京都大学の松岡廣繁さん, 渡邊裕美子さん, 山田誠さん, そして三島壮智君をはじめとする学生各位に感謝いたします。稲積鍾乳洞 (大分県) での調査は開世通商株式会社の兼光世治社長の多大なるご理解の下に実現しており, 研究費用の一部には独立行政法人日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究 (C) (一般), 研究課題番号: 20510009 (研究代表者: 大沢信二) をあてている。ここに合わせて感謝申し上げます。

参考文献

- Cruz, F.W. Jr., Burnsa, S. J., Karmannb, I., Sharp, W.D., Vuillea, M., Ferrarid, J.A. (2006): A stalagmite record of changes in atmospheric circulation and soil processes in the Brazilian subtropics during the Late Pleistocene. *Quaternary Science Reviews* Vol. 25, p. 2749-2761.
- 藤井厚志, 西田民雄 (1999): 大分県稲積・風連・小半鍾乳洞とその水文地質学的位置付け, 特に稲積鍾乳洞の発達史について. 大分地質学会誌 特別号第 5 集, P. 49-68.
- 前田時博 (1980): 石灰洞の気象. 「秋吉台の鍾乳洞 石灰洞の科学 (河野通弘編)」, 河野通弘教授退官記念事業会, p. 134-145.
- 三島壮智, 大沢信二, 山田誠, 北岡豪一 (2009) 少量の試料水を用いる環境水中の炭酸水素イオンの新たな定量分析法の開発. 日本水文科学会誌,

- 第38巻, 第4号, p.157-168.
- 水谷義彦 (1995): 地下水の地化学特性. 「放射性廃棄物と地質科学 地層処分の現状と課題 (島崎英彦・新藤静夫・吉田鎮男編), II 地下水流動と地化学特性, 第6章」, 東京大学出版, p.123-146.
- Spötl, C., Fairchild, I. J., Tooth, A. F. (2004): Cave air control on dripwater geochemistry, Obir Caves (Austria): Implications for speleothem deposition in dynamically ventilated caves. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 69, No. 10, pp. 2451-2468.
- Vaks, A., Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Schilman, B., Gilmour, M., Hawkesworth, C. J., Frumkin, A., Kaufman, A., Matthews A. (2003): Paleoclimate reconstruction based on the timing of speleothem growth and oxygen and carbon isotope composition in a cave located in the rain shadow in Israel. *Quaternary Research* Vol. 59, p.182-193.
- Yamada, M., Ohsawa, S., Matsuoka, H., Watanabe, Y., Rahmanty, B., Maryunani, K. A., Tagami, T., Kitaoka, K., Takemura, K., Yoden, S. (2008): Derivation of travel time of limestone cave drip water using tritium/helium-3 dating method. *Geophysical Research Letters*, 35, L08405, doi:10.1029/2008GL033237.

Air Circulation in Limestone Cave in Response to Speleothem Growth

Shinji Ohsawa

Beppu Geothermal Research Laboratory, IGS,
Graduate School of Science, Kyoto University

Abstract

Speleothem, which is mainly built of CaCO_3 , is formed from water dripped from ceiling of limestone cave: $\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. The reaction is accelerated by CO_2 degassing from the drip water in the cave and the driving force of this reaction is difference between the equilibrium CO_2 partial pressure of the drip water ($p\text{CO}_2, w$) and the partial pressure of CO_2 in the cave air ($p\text{CO}_2, a$). In the winter season, the speleothem will be well grown because of $p\text{CO}_2, a < p\text{CO}_2, w$ condition, whereas it is not expected to grow because $p\text{CO}_2, a$ does not get smaller than the $p\text{CO}_2, w$ in the summer season. The low $p\text{CO}_2, a$ condition in the winter season is resulted in ventilation of the cave air by the atmospheric air having very low $p\text{CO}_2$ caused by difference of air temperatures in and out of the cave.